

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 10 月 13 日 (13.10.2005)

PCT

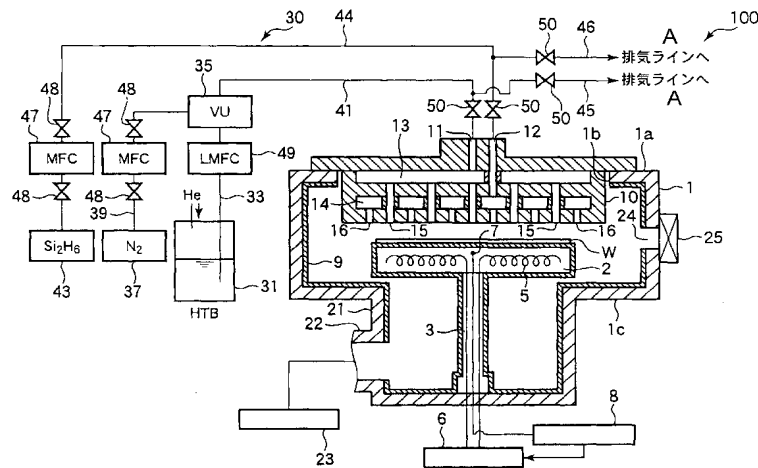
(10) 国際公開番号  
WO 2005/096362 A1

- (51) 国際特許分類: H01L 21/316, 21/31, 29/78 (72) 発明者; および  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/006158 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高橋 毅 (TAKA-HASHI, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒4070192 山梨県韭崎市穂坂町三ツ沢 6 5 0 番地 東京エレクトロン A T 株式会社内 Yamanashi (JP). 青山 真太郎 (AOYAMA, Shintaro) [JP/JP]; 〒4070192 山梨県韭崎市穂坂町三ツ沢 6 5 0 番地 東京エレクトロン A T 株式会社内 Yamanashi (JP).  
(22) 国際出願日: 2005 年 3 月 30 日 (30.03.2005)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ: 特願2004-105300 2004 年 3 月 31 日 (31.03.2004) JP (74) 代理人: 吉武 賢次, 外(YOSHITAKE, Kenji et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内三丁目 2 番 3 号 富士ビル 3 2 3 号 協和特許法律事務所 Tokyo (JP).  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京エレクトロン株式会社 (TOKYO ELECTRON LIMITED) [JP/JP]; 〒1078481 東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号 Tokyo (JP). (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

[続葉有]

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR FORMING METAL SILICATE FILM, AND METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: 金属シリケート膜の成膜方法および装置、並びに半導体装置の製造方法



A.. TO EXHAUST LINE

(57) Abstract: An HTB gas and a disilane gas are introduced into a process chamber (1), and a hafnium silicate film is formed on a silicon substrate (W) by CVD. The film is formed while controlling the substrate temperature by a heater (5) embedded in a susceptor (2) supporting the substrate. The substrate temperature during film formation is controlled not less than the temperature at which HTB is decomposed into hafnium hydroxide and isobutylene and less than the autolysis temperature of the disilane gas, preferably not less than 350°C and not more than 450°C.

(57) 要約: 処理容器 (1) 内に HTB ガスとジシランガスとを導入し、シリコン基板 (W) 上に CVD によりハフニウムシリケート膜を成膜する。基板を支持するサセプタ (2) に埋設したヒータ (5) により基板温度を制御して成膜を行う。その成膜時の基板温度は、HTB が

[続葉有]

WO 2005/096362 A1



DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

金属シリケート膜の成膜方法および装置、並びに半導体装置の製造方法  
技術分野

[0001] 本発明は、ハフニウムシリケート膜等の金属シリケート膜を成膜する成膜方法および成膜装置、並びに、金属シリケート膜をゲート絶縁膜として備える半導体装置の製造方法に関する。

## 背景技術

[0002] 近時、LSIの高集積化、高速化の要請からLSIを構成する半導体素子のデザインルールが益々微細化されている。それとともにCMOSデバイスにおいては、ゲート絶縁膜に、 $\text{SiO}_2$  容量換算膜厚のEOT (Equivalent Oxide Thickness) で1.5nm程度以下の厚さが要求されている。このような薄い絶縁膜をゲートリーク電流を増加させずに実現する材料として高誘電率材料、いわゆるHigh-k材料が注目されている。

[0003] 高誘電率材料をゲート絶縁膜として用いる場合は、シリコン基板との相互拡散がなく、熱力学的に安定である必要があり、その観点からハフニウム、ジルコニウムあるいはランタン系元素の酸化物またはその金属シリケートが有望視されている。

[0004] 近年ハフニウムシリケート( $\text{HfSiO}_x$ )、ジルコニウムシリケート( $\text{ZrSiO}_x$ )など、金属シリケート膜のCMOSロジックデバイス評価が精力的に進められ、その高いキャリア移動度により、次世代ゲート絶縁膜の候補として大きな期待が寄せられている。

[0005] 従来、金属シリケート膜をCVD(化学的気相成長法)により成膜する場合、原料として、金属アルコキシド原料に加えてシリコン源としてTEOS(テトラエトキシシラン)やシロキサン化合物を用いる方法が知られている(例えば、特開2002-343790号公報や特開2003-82464号公報)。

[0006] また、シリコン源としてシリコン水素化物などの無機化合物原料を用いる方法も知られている。例えば、HTB(ハフニウムテトラターシャリプトキサイド)とジシラン( $\text{Si}_2\text{H}_6$ )とを原料としてバッチ式の縦型炉を用いるハフニウムシリケート膜の成膜方法が半導体先端テクノロジーズ(Semiconductor Leading Edge Technologies Inc.)より公表され

ている (Aoyama et al., International Workshop on Gate Insulator 2003, November 7, 2003)。

- [0007] このようなバッチ式の縦型炉の場合、ガス導入口付近の温度が高くなると、原料ガスが活性化されて酸化物が堆積しガス導入口が詰まるおそれがあるため、ハフニウムシリケートの成膜を280℃程度の比較的低い温度で行っている。
- [0008] しかしながら、このような低い温度で成膜を行う場合には、ハフニウム原料として用いられるHTBの分解が不十分となる。炭素を多く含む未分解物が膜中に取り込まれ、これが膜特性に影響を与え、十分な絶縁特性が得られなくなるおそれがある。
- [0009] 従来は、これを回避するために金属シリケート成膜後に膜を酸素ラジカルやオゾンに曝す改質工程を追加し、膜中の炭素濃度を減少させていた。しかし、この工程により金属シリケート膜の下地であるシリコン基板が酸化され、ゲート絶縁膜としての換算膜厚(EOT)を増加させてしまう新たな不都合を誘起する。

#### 発明の開示

- [0010] 本発明はかかる事情に鑑みてなされたものであって、良質な金属シリケート膜を成膜することができる成膜方法および装置を提供することを目的とする。また、本発明は、良質な金属シリケート膜をゲート絶縁膜として備える半導体装置の製造方法を提供することを目的とする。
- [0011] 本発明者らは上記課題を解決すべく検討を重ねた結果、以下のことを見出した。
- まず、金属アルコキシドガスとシリコン水素化物ガスとを用いて、CVDにより金属シリケート膜を成膜する際に、金属アルコキシドが金属水酸化物と一定の中間体に分解する温度以上であれば、膜中への原料由来の炭化物が残存し難くなり、絶縁性が高まることを見出した。また、このような反応を促進させるために温度を上げ過ぎると、シリコン水素化物の自己分解が生じ、シリコン-シリコン結合が生じてかえって絶縁性が低下し、膜の表面粗さも大きくなることを見出した。また、金属アルコキシドガスとしてHTBを用い、シリコン水素化物としてジシランを用いて、CVDによりハフニウムシリケート膜を成膜する場合には、350℃以上450℃以下であれば、好ましいHTBの分解が生じ、かつジシランの自己分解が生じないことを見出した。
- [0012] 本発明はこのような知見に基づいて完成されたものであり、第1の観点では、基板を

準備する工程と、前記基板上に、金属アルコキシドガスとシリコン水素化物ガスとを用いたCVDにより金属シリケート膜を成膜する工程と、を備え、前記成膜工程は、前記基板の温度を、前記金属アルコキシドが金属水酸化物と一定の中間体とに分解する温度以上で、かつ前記シリコン水素化物の自己分解温度未満にして行われる、ことを特徴とする成膜方法を提供する。

[0013] 本発明は、同様の観点から、より具体的には、基板を準備する工程と、この基板上に、HTB(ハフニウムテトラターシャリプトキサイド)ガスとジシラン( $\text{Si}_2\text{H}_6$ )ガスとを用いたCVDによりハフニウムシリケート膜を成膜する工程と、を備え、前記成膜工程は、前記基板の温度を350℃以上450℃以下にして行われる、ことを特徴とする成膜方法を提供する。

[0014] 本発明の第2の観点では、金属アルコキシドガスとシリコン水素化物ガスとを用いて、CVDにより基板上に金属シリケート膜を成膜するための成膜装置であって、基板が収容される処理容器と、前記処理容器内の基板を加熱するヒータと、金属アルコキシド原料を気化させて金属アルコキシドガスにする気化手段を有し、前記金属アルコキシドガスと前記シリコン水素化物ガスとを前記処理容器へ互いに独立して供給するガス供給系と、前記ガス供給系によって供給される前記金属アルコキシドガスと前記シリコン水素化物ガスとを前記処理容器内に拡散させるシャワーヘッドと、成膜時における前記処理容器内の基板温度が、前記金属アルコキシドが金属水酸化物と一定の中間体とに分解する温度以上で、かつ前記シリコン水素化物の自己分解温度未満となるよう前記ヒータを制御するコントローラと、を備えたことを特徴とする成膜装置を提供する。

[0015] 本発明は、同様の観点から、より具体的には、HTBガスとジシランガスとを用いて、CVDにより基板上にハフニウムシリケート膜を成膜するための成膜装置であって、基板が収容される処理容器と、前記処理容器内の基板を加熱するヒータと、液体HTBを気化させてHTBガスにする気化手段を有し、前記HTBガスと前記ジシランガスとを前記処理容器へ互いに独立して供給するガス供給系と、前記ガス供給系によって供給される前記HTBガスと前記ジシランガスとを前記処理容器内に拡散させるシャワーヘッドと、成膜時における前記処理容器内の基板温度が350℃以上450℃以下

となるよう前記ヒータを制御するコントローラと、を備えたことを特徴とする成膜装置を提供する。

[0016] 本発明の第3の観点では、シリコン基板を準備する工程と、前記シリコン基板上に、ベース絶縁膜としてのシリコン酸化膜を形成する工程と、前記シリコン酸化膜上に、金属アルコキシドガスとシリコン水素化物ガスとを用いたCVDにより、ゲート絶縁膜としての金属シリケート膜を成膜する工程と、前記金属シリケート膜上にゲート電極を形成する工程と、を備え、前記金属シリケート膜を成膜する工程は、前記シリコン基板の温度を、前記金属アルコキシドが金属水酸化物と一定の中間体とに分解する温度以上で、かつ前記シリコン水素化物の自己分解温度未満にして行われる、ことを特徴とする半導体装置の製造方法を提供する。

[0017] 本発明によれば、HTB等の金属アルコキシドのガスと、ジシラン等のシリコン水素化物のガスとを用いて、基板上にCVDにより金属シリケート膜を成膜するにあたり、成膜の際の基板温度を、前記金属アルコキシドが金属水酸化物と一定の中間体に分解する温度以上で、かつ前記シリコン水素化物の自己分解温度未満となるようにする。このため、金属シリケート膜中に炭素が残存し難く、しかも同膜中にシリコンーシリコン結合が生じ難くなる。これにより、絶縁性が良好でかつ表面粗さの小さい良質な金属シリケート膜を成膜することができる。

#### 図面の簡単な説明

[0018] [図1]は、本発明に係る成膜装置の一実施形態を示す断面図。

[図2]は、HTBの熱分解特性を示す赤外吸収スペクトル図。

[図3]は、ウエハ温度を変化させた場合における、ウエハ上の $\text{HfO}_2$ の膜厚の変化を示す図。

[図4]は、種々のウエハ温度における、膜の表面状態のSEM写真。

[図5]は、図1の装置を用いてウエハ温度 $360^\circ\text{C}$ でハフニウムシリケート膜を成膜した場合における膜厚方向の各元素の濃度を示す図。

[図6]は、従来のバッチ式縦型炉を用いてウエハ温度 $280^\circ\text{C}$ でハフニウムシリケート膜を成膜した場合における膜厚方向の炭素原子濃度を示す図。

[図7]は、基板温度を(a)  $360^\circ\text{C}$ 、(b)  $495^\circ\text{C}$ 、(c)  $542^\circ\text{C}$ としてハフニウムシリケート膜

を成膜した場合のXPSスペクトルを示す図。

[図8]は、基板温度を(a) 360℃、(b) 405℃、(c) 450℃、(d) 495℃、(e) 542℃とし、それぞれジシランガス流量を変化させた場合の、ハフニウムシリケート膜の組成の変化を示す図。

[図9]は、ウエハ温度およびジシランガス流量を変化させた場合の、ウエハ上に成膜されたハフニウムシリケート膜の表面粗さを示す図。

### 発明を実施するための最良の形態

[0019] 以下、添付図面を参照して、本発明の実施の形態について説明する。

図1は本発明に係る成膜方法の一実施形態を実施するための成膜装置を示す断面図である。この成膜装置100は、気密に構成された略円筒状の処理容器1を備えている。この処理容器1の中には、被処理体であるSi基板(ウエハ)Wを支持するための、AlN等のセラミックスからなるサセプタ2が配置されている。このサセプタ2は、円筒状の支持部材3により支持されている。また、サセプタ2にはヒータ5が埋め込まれており、このヒータ5にはヒータ電源6が接続されている。一方、サセプタ2の上面近傍には熱電対7が設けられており、熱電対7の信号はコントローラ8に伝送されるようになっている。そして、コントローラ8は熱電対7の信号に応じてヒータ電源6に指令を送信し、ヒータ5の加熱を制御してSiウエハWの温度を制御するようになっている。

[0020] なお、処理容器1の内壁、およびサセプタ2および支持部材3の外周には、付着物が堆積することを防止するための石英ライナー9が設けられている。石英ライナー9と処理容器1の壁部との間にはパージガス(シールドガス)を流すようになっており、これにより壁部へ付着物が堆積することが防止されコンタミネーションが防止される。

[0021] 処理容器1の天壁1aには、円形の孔1bが形成されており、そこに処理容器1内へ突出するシャワーヘッド10が嵌め込まれている。シャワーヘッド10は、後述するガス供給系30から供給された成膜用のガスを処理容器1内に拡散させるためのものである。このシャワーヘッド10の上部には、金属原料ガスであるHTBガスが導入される第1の導入路11と、シリコン水素化物ガスであるジシランガスが導入される第2の導入路12とが形成されている。シャワーヘッド10の内部には、水平な円盤状の上方空間13および下方空間14が形成されている。上方空間13には第1の導入路11が繋が

っており、この空間13から第1のガス吐出路15がシャワーヘッド10の底面まで延びている。下方空間14には第2の導入路12が繋がっており、この空間14から第2のガス吐出路16がシャワーヘッド10の底面まで延びている。すなわち、シャワーヘッド10は、第1の導入路11から導入されるHTBガスと、第2の導入路12から導入されるジシランガスとが互いに(混じることなく)独立して別個のガス吐出路15および16から吐出する、ポストミックスタイプとなっている。

[0022] 処理容器1の底壁1cには、下方に向けて突出する排気容器21が接続されている。排気容器21の側面には排気管22が接続されており、この排気管22には排気装置23が接続されている。そしてこの排気装置23を作動させることにより処理容器1内を所定の真空度まで減圧することが可能となっている。処理容器1の側壁には、ウエハ搬送室(図示せず)との間でウエハWの搬入出を行うための搬入出口24と、この搬入出口24を開閉するゲートバルブ25とが設けられている。

[0023] ガス供給系30は、液体のHTBを貯留するHTBタンク31と、キャリアガスである $N_2$ ガスを供給する $N_2$ ガス供給源37と、ジシランガスを供給するジシランガス供給源43とを有している。また、ガス供給系30は、液体HTBを気化させてHTBガス(HTB蒸気)にする気化ユニットを有している。

[0024] HTBタンク31にHeガス等の圧送ガスを導入することで、タンク31内の液体のHTBが、配管33を介して気化ユニット35に導かれる。気化ユニット35には、 $N_2$ ガス供給源37から配管39を介して $N_2$ ガスが導入される。気化ユニット35で気化されたHTB(HTBガス)は、導入された $N_2$ ガスによって、配管41を通じてシャワーヘッド10の第1の導入路11へ搬送される。なお、配管41およびシャワーヘッド10には、HTBガスを自己分解しない程度の温度に加熱するための、図示しないヒータが設けられている。

[0025] ジシランガス供給源43には、配管44が接続されている。ジシランガスは、ジシランガス供給源43から配管44を通じてシャワーヘッド10の第2の導入路12へ搬送される。

[0026] なお、気体を搬送する配管39、44には、それぞれマスフローコントローラ(MFC)47と、MFC47を挟む2つのバルブ48とが設けられている。また、配管41、44からは、それぞれ排気ラインに繋がるプリフローライン45、46が分岐している。また、配管41



, 44のシャワーヘッド10近傍、およびプリフローライン45, 46の分岐点近傍には、それぞれバルブ50が設けられている。さらに、液体を搬送する配管33には、液体マスフローコントローラ(LMFC)49が設けられている。

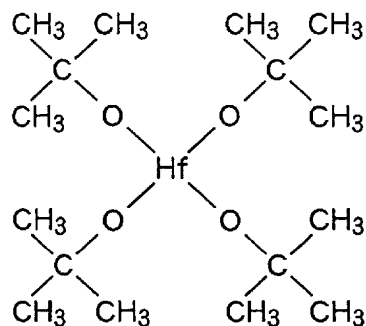
[0027] このように構成された成膜装置において、SiウエハW上へのハフニウムシリケート膜の成膜は、以下のようにして行われる。

まず、処理容器31内を排気して圧力を400Pa程度とし、ヒータ5によりSiウエハWを所定の温度に加熱する。

[0028] この状態で、HTBタンク31からの液体HTBを気化ユニット35で気化させてプリフローライン45に流し、ジシランガス供給源43からのジシランガスをプリフローライン46に流して、一定時間プリフローを行う。その後、バルブ50を切り換えて、HTBガス(HTB蒸気)とジシランガスとを、それぞれ、第1および2の導入路11, 12へ供給して、第1および第2のガス吐出路15, 16から処理容器1内へ吐出し、成膜を開始する。この場合に、配管41およびシャワーヘッド10は、図示しないヒータにより、HTBが気化された状態を保つが自己分解はしない温度に加熱される。そして、処理容器1内の加熱されたSiウエハW上で、HTBガスとジシランガスとの反応が生じ、ウエハW上にハフニウムシリケート膜が成膜される。

[0029] HTBの分子構造は、下記の化学式に示す構造の通りである。すなわち、分子の中心にあるHf原子は4つのO原子と結合しており、各O原子にターシャリブチル基が結合している。このようにHTBは分子中にO原子を含んでいるため、酸化剤を用いることなくジシランガスとの反応によりハフニウムシリケート膜を形成することができる。

[化1]



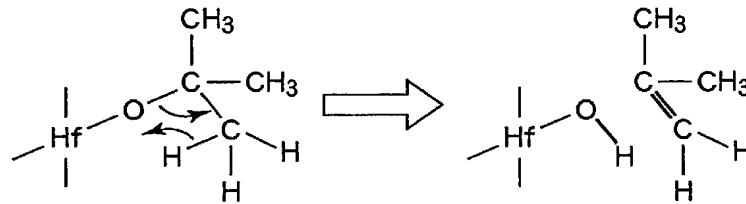
[0030] この際のガス流量は、HTB:0. 2～1L/min、N<sub>2</sub>ガス:0. 5～2L/min、ジシラン

ガス:40mL/min程度が例示される。また、成膜の際の処理容器1内の圧力は、40～400Paが例示される。

[0031] この際の成膜温度すなわちウエハ温度は、HTBの熱分解特性およびジシランガスの熱分解特性を考慮して決定する必要がある。

[0032] まず、HTBの分解特性について説明する。図2はHTBの熱分解特性を示す赤外吸収スペクトル図である。この図に示すように、成膜温度が低い場合には、ターシャリブチル基( $t-C_4H_9$ )が多く発生する。 $t-C_4H_9$ は炭素分が多く、揮発しにくいいため、これが多いと膜中の炭素不純物となって特性に悪影響を与えるものと考えられる。これに対し、成膜温度が上昇するに従って、 $t-C_4H_9$ が徐々に低下し、イソブチレンが増加する。これは、下記の反応により、HTBが水酸化ハフニウムとイソブチレンとに分解したためと考えられる。

[化2]



[0033] このように水酸化ハフニウムが生成される反応が優勢になると、必然的に $HfO_2$ の生成量が増加し、炭素不純物の少ないハフニウムシリケート膜が生成される。

図3はウエハ温度を変化させた場合における、HTBを300秒間供給した際のウエハ上の $HfO_2$ の膜厚の変化を示す図である。なお、この際の圧力は40Paおよび200Paとした。この図に示すように、ウエハ温度(成膜温度)が350℃付近まで $HfO_2$ の膜厚が上昇し、それ以上で飽和する。このことから、350℃以上で成膜を行うことにより上記反応が十分に生じ、膜中の炭素不純物が少なくなるものと考えられる。

また、図4に、種々の温度で $SiO_2$ 膜付きのウエハにHTBを300秒間供給した際の膜の表面状態のSEM写真を示す。この図に示すように、温度が350℃を超えると、表面粗さが小さくなっていることが分かる。このことから、上記反応が生じることにより、膜中の炭素不純物が少なくなるのみならず、膜の表面粗さも小さくなることが確認さ

れた。

- [0034] 図5は図1の装置を用いてウエハ温度360℃でハフニウムシリケート膜を成膜した場合における膜厚方向の各元素の濃度を示す図であり、図6は従来のバッチ式縦型炉を用いて炉体温度すなわちウエハ温度280℃でハフニウムシリケート膜を成膜した場合における膜厚方向の炭素原子濃度を示す図である。これらの図に示すように、従来のバッチ式縦型炉を用いて280℃でハフニウムシリケート膜を成膜した場合には、成膜直後の炭素原子濃度は $5 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ である。これに対し、図1の装置を用いて360℃でハフニウムシリケート膜を成膜した場合には、成膜直後の炭素原子濃度は $1 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ と、従来の装置を用いた280℃の場合の1/5に減少することが確認された。
- [0035] 次に、ジシランガスの分解特性について説明する。図7は、基板温度を(a) 360℃、(b) 495℃、(c) 542℃とし、ジシランガスの流量を40mL/minとしてハフニウムシリケート膜を成膜した場合のXPSスペクトル(検出角度15度)を示す図である。なお、膜厚は上記それぞれの温度条件で、10.1nm、8.3nm、8.4nmである。この図に示すように、495℃では100eV付近にSi-Si結合に対応するピークが認められ、542℃ではそのピークが顕著なものとなっている。しかし、360℃ではこのようなピークは見られない。このことから、495℃以上で膜中にSi-Si結合が生じていることが確認された。
- [0036] 図8は、それぞれ基板温度を(a) 360℃、(b) 405℃、(c) 450℃、(d) 495℃、(e) 542℃とし、ジシランガス流量を変化させた場合の、ハフニウムシリケート膜の組成の変化を示す図である。この図から、温度が495℃以上ではジシランガス流量の増加にともなって酸素の比率が低下するが、450℃以下ではこのような現象が生じないことがわかる。このことから495℃以上では膜中にSi-Si結合が生じていることが予想される。
- [0037] このSi-Si結合は、ジシランの自己分解反応が生じたことを示すものである。このような自己分解反応が生じてSi-Si結合が増加することにより、ハフニウムシリケート膜の絶縁性が低下する。上記結果より、成膜の際の基板温度は、ジシランに自己分解が生じない450℃以下が好ましいことが確認された。

- [0038] 図9はハフニウムシリケート膜を極薄 $\text{SiO}_2$ 付きウエハ上に成膜した際の表面粗さ(平均粗さRa)を示す。比較のため、ウエハ上に直接ハフニウムシリケート膜を成膜した場合(温度 $495^\circ\text{C}$ 、流量 $40\text{mL}/\text{min}$ )の表面粗さ、およびウエハ自体の表面粗さも示す。成膜圧力は $40\text{Pa}$ である。ウエハ上の極薄 $\text{SiO}_2$ は、実際のゲート絶縁膜のベース絶縁膜(インターフェイス層)を想定して、紫外線励起 $\text{O}_2$ ラジカルによるシリコン基板酸化により形成し、 $\text{N}_2$ ラジカルによる後窒化処理を加えている。この図に示すように、ジシランの自己分解反応が生じない基板温度 $360^\circ\text{C}$ の場合には、流量 $40\text{mL}/\text{min}$ においてRaで $0.14\text{nm}$ というSiウエハと同じレベルの極めて良好な表面粗さが得られている。これに対し、ジシランの自己分解反応が生じている基板温度 $495^\circ\text{C}$ の場合には、同じ流量 $40\text{mL}/\text{min}$ において平均表面粗度Raで $0.23\text{nm}$ と表面粗さが大きくなっている。さらに、流量を $200\text{mL}/\text{min}$ に増加することにより、Raで $1.4\text{nm}$ と顕著な表面荒れが見られた。このことから、ジシランの自己分解反応を抑制することにより、ハフニウムシリケート膜の表面粗さも良好になることが確認された。なお、ウエハ上に直接ハフニウムシリケート膜を成膜した場合には表面粗さがRaで $0.43\text{nm}$ と極薄 $\text{SiO}_2$ 付きウエハの場合よりも粗いものとなった。
- [0039] 以上から、本実施形態におけるHTBとジシランガスを用いたハフニウムシリケート膜の成膜において、成膜の際の基板温度は、ハフニウムアルコキシドであるHTBが水酸化ハフニウムとイソブチレンに分解する温度以上で、かつシリコン水素化物であるジシランの自己分解温度未満に設定する。具体的には $350^\circ\text{C}$ 以上 $450^\circ\text{C}$ 以下が好ましい。これにより、炭素不純物が少なく、絶縁性が高く、表面粗さの小さい、良質なハフニウムシリケート膜を成膜することができ、ゲート絶縁膜として適したものとなる。
- [0040] 従来のバッチ式縦型炉では、原料ガスが炉内に導入された時点で炉体温度まで加熱される。このため、設定された炉体温度が高すぎると、原料ガスがウエハに達するまでに成膜反応が生じてしまう不都合がある。このため、炉体温度(すなわちウエハ温度)を $280^\circ\text{C}$ 程度と低い温度に設定せざるを得なかった。これに対し、本実施形態においては、枚様式成膜装置を用いている。このため、原料ガスが供給系からウエハWに達するまでの、シャワーヘッド10内等の空間の温度を低くして、ウエハWのみを成膜温度に加熱することが可能である。従って、ウエハ温度を $350^\circ\text{C}$ 以上という、より

高い温度に設定することが可能となる。

- [0041] また、このような枚様式成膜装置において、配管41およびシャワーヘッド10の温度は、金属アルコキシドであるHTBの自己分解温度よりも低く設定されている。このため、HTBがSiウエハ上に到達する前に分解することが防止され、SiウエハWで確実に所望の反応を生じさせることができる。
- [0042] また、シャワーヘッド10はポストミックスタイプであり、シャワーヘッド10内ではHTBとジシランガスが混合しない。このため、原料分解を抑制するためのシャワーヘッド温度制御のマージンを広くすることができる。
- [0043] このようにして所定の膜厚のハフニウムシリケート膜を成膜後、処理容器1内の圧力を調整し、ゲートバルブ25を開放して搬入出口24からSiウエハWを搬出する。以上で、1枚のウエハに対する成膜処理が終了する。
- [0044] なお、本発明は上記実施形態に限定されることなく種々変形可能である。例えば、上記実施形態では、成膜原料としてHTBを用いたが、これに限らず他のハフニウムアルコキシド原料、例えば、ハフニウムテトライソプロポキシド、ハフニウムテトラノルマルブトキシドを用いてもよい。また、上記実施形態ではハフニウムシリケート膜を形成する場合について示したが、他の金属のシリケートを形成する場合にも適用することができ、その場合にはその金属を含むアルコキシド原料を用いればよい。例えばジルコニウムシリケートを成膜する場合にも適用することができ、その場合にはジルコニウムテトラターシャリブトキシド(ZTB)を用いることができる。さらには、ランタン系元素の金属シリケートを成膜する場合にも適用可能である。さらに、上記実施形態ではシリコン水素化物としてジシランを用いたが、モノシラン等の他のシリコン水素化物であってもよい。
- [0045] 半導体装置のゲート絶縁膜として本発明の金属シリケート膜を成膜する際には、シリコン基板との良好な界面状態を保つため、予め基板上に極薄(0.5nm以下)のベース絶縁膜(インターフェイス膜)を形成しておくことが好ましい。このベース絶縁膜を形成する場合には、数原子の厚さの極薄SiO<sub>2</sub>膜を形成するのに適した紫外線(UV)励起O<sub>2</sub>ラジカル酸化の手法を用いることが好ましい。この場合、さらにN<sub>2</sub>ラジカルによる後窒化処理により極薄SiO<sub>2</sub>膜に窒素を含有させてもよい。

## 請求の範囲

- [1] 基板を準備する工程と、  
前記基板上に、金属アルコキシドガスとシリコン水素化物ガスとを用いたCVDにより金属シリケート膜を成膜する工程と、  
を備え、  
前記成膜工程は、前記基板の温度を、前記金属アルコキシドが金属水酸化物と一定の中間体とに分解する温度以上で、かつ前記シリコン水素化物の自己分解温度未満にして行われる、ことを特徴とする成膜方法。
- [2] 前記金属アルコキシドはターシャリブトキシル基を配位子とする、ことを特徴とする請求項1に記載の方法。
- [3] 前記中間体はイソブチレンである、ことを特徴とする請求項2に記載の方法。
- [4] 前記金属アルコキシドはHTBである、ことを特徴とする請求項2に記載の方法。
- [5] 前記成膜工程における前記基板の温度は350℃以上である、ことを特徴とする請求項4に記載の方法。
- [6] 前記シリコン水素化物はジシランである、ことを特徴とする請求項1に記載の方法。
- [7] 前記成膜工程における前記基板の温度は450℃以下である、ことを特徴とする請求項6に記載の方法。
- [8] 基板を準備する工程と、  
この基板上に、HTBガスとジシランガスとを用いたCVDによりハフニウムシリケート膜を成膜する工程と、  
を備え、  
前記成膜工程は、前記基板の温度を350℃以上450℃以下にして行われる、ことを特徴とする成膜方法。
- [9] 金属アルコキシドガスとシリコン水素化物ガスとを用いて、CVDにより基板上に金属シリケート膜を成膜するための成膜装置であって、  
基板が収容される処理容器と、  
前記処理容器内の基板を加熱するヒータと、  
金属アルコキシド原料を気化させて金属アルコキシドガスにする気化手段を有し、

前記金属アルコキシドガスと前記シリコン水素化物ガスとを前記処理容器へ互いに独立して供給するガス供給系と、

前記ガス供給系によって供給される前記金属アルコキシドガスと前記シリコン水素化物ガスとを前記処理容器内に拡散させるシャワーヘッドと、

成膜時における前記処理容器内の基板温度が、前記金属アルコキシドが金属水酸化物と一定の中間体とに分解する温度以上で、かつ前記シリコン水素化物の自己分解温度未満となるよう前記ヒータを制御するコントローラと、  
を備えたことを特徴とする成膜装置。

[10] 前記金属アルコキシドはターシャリブトキシル基を配位子とする、ことを特徴とする請求項9に記載の装置。

[11] 前記中間体はイソブチレンである、ことを特徴とする請求項10に記載の装置。

[12] 前記金属アルコキシドはHTBである、ことを特徴とする請求項10に記載の装置。

[13] 前記温度制御手段は、成膜時における前記基板温度を350℃以上に制御する、ことを特徴とする請求項12に記載の装置。

[14] 前記シリコン水素化物がジシランである、ことを特徴とする請求項9に記載の装置。

[15] 前記温度制御手段は、成膜時における前記基板温度を450℃以下に制御する、ことを特徴とする請求項14に記載の装置。

[16] 前記シャワーヘッドは、金属アルコキシドガスとシリコン水素化物ガスとを互いに独立して前記処理容器内に導入するように構成されている、ことを特徴とする請求項9に記載の装置。

[17] HTBガスとジシランガスとを用いて、CVDにより基板上にハフニウムシリケート膜を成膜するための成膜装置であって、

基板が収容される処理容器と、

前記処理容器内の基板を加熱するヒータと、

液体HTBを気化させてHTBガスにする気化手段を有し、前記HTBガスと前記ジシランガスとを前記処理容器へ互いに独立して供給するガス供給系と、

前記ガス供給系によって供給される前記HTBガスと前記ジシランガスとを前記処理容器内に拡散させるシャワーヘッドと、

成膜時における前記処理容器内の基板温度が350℃以上450℃以下となるよう前記ヒータを制御するコントローラと、  
を備えたことを特徴とする成膜装置。

[18] 前記シャワーヘッドは、前記HTBガスと前記ジシランガスとを互いに独立して前記処理容器内に導入するように構成されている、ことを特徴とする請求項17に記載の装置。

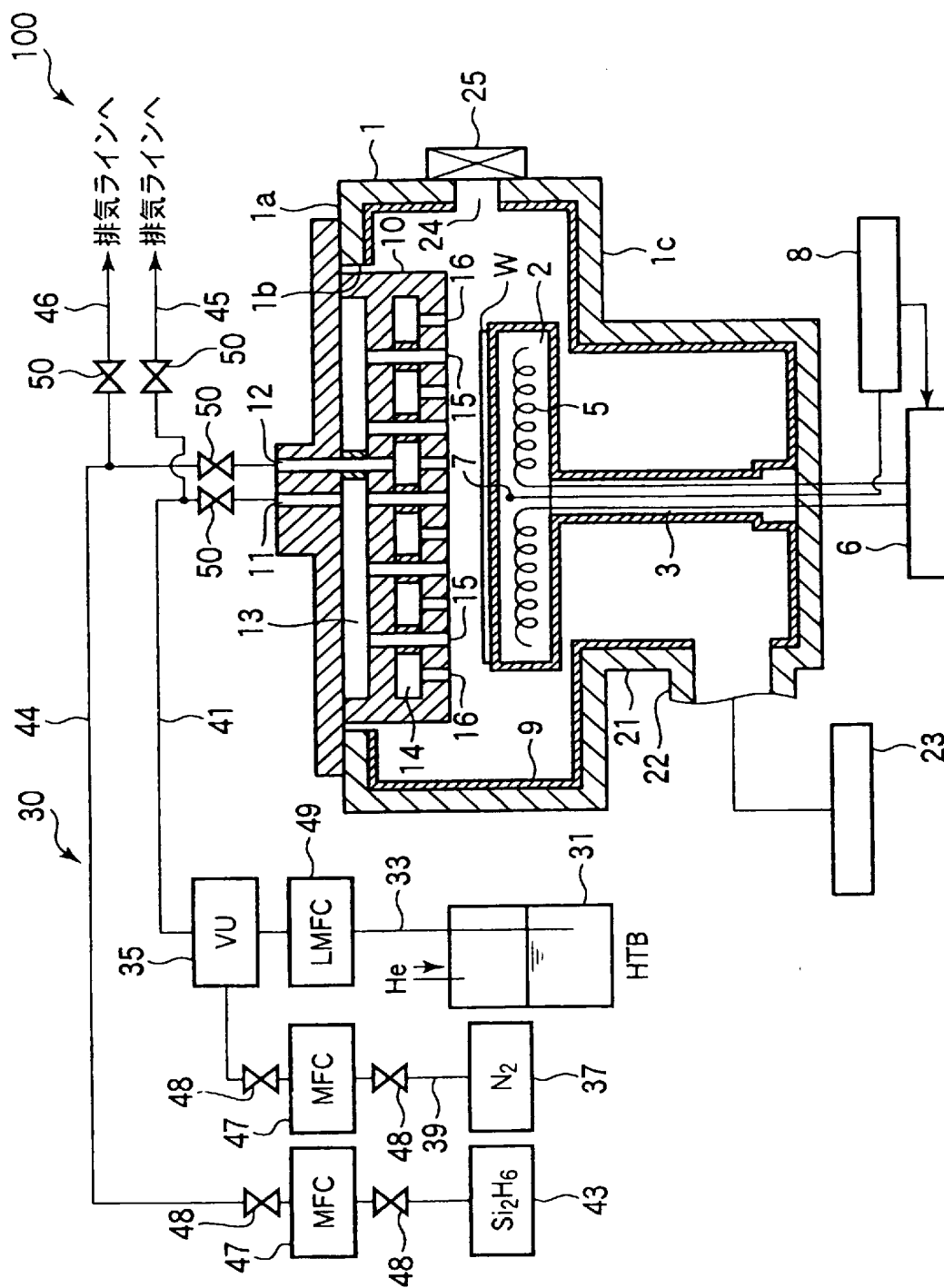
[19] シリコン基板を準備する工程と、  
前記シリコン基板上に、ベース絶縁膜としてのシリコン酸化膜を形成する工程と、  
前記シリコン酸化膜上に、金属アルコキシドガスとシリコン水素化物ガスとを用いたCVDにより、ゲート絶縁膜としての金属シリケート膜を成膜する工程と、  
前記金属シリケート膜上にゲート電極を形成する工程と、  
を備え、

前記金属シリケート膜を成膜する工程は、前記シリコン基板の温度を、前記金属アルコキシドが金属水酸化物と一定の中間体とに分解する温度以上で、かつ前記シリコン水素化物の自己分解温度未満にして行われる、ことを特徴とする半導体装置の製造方法。

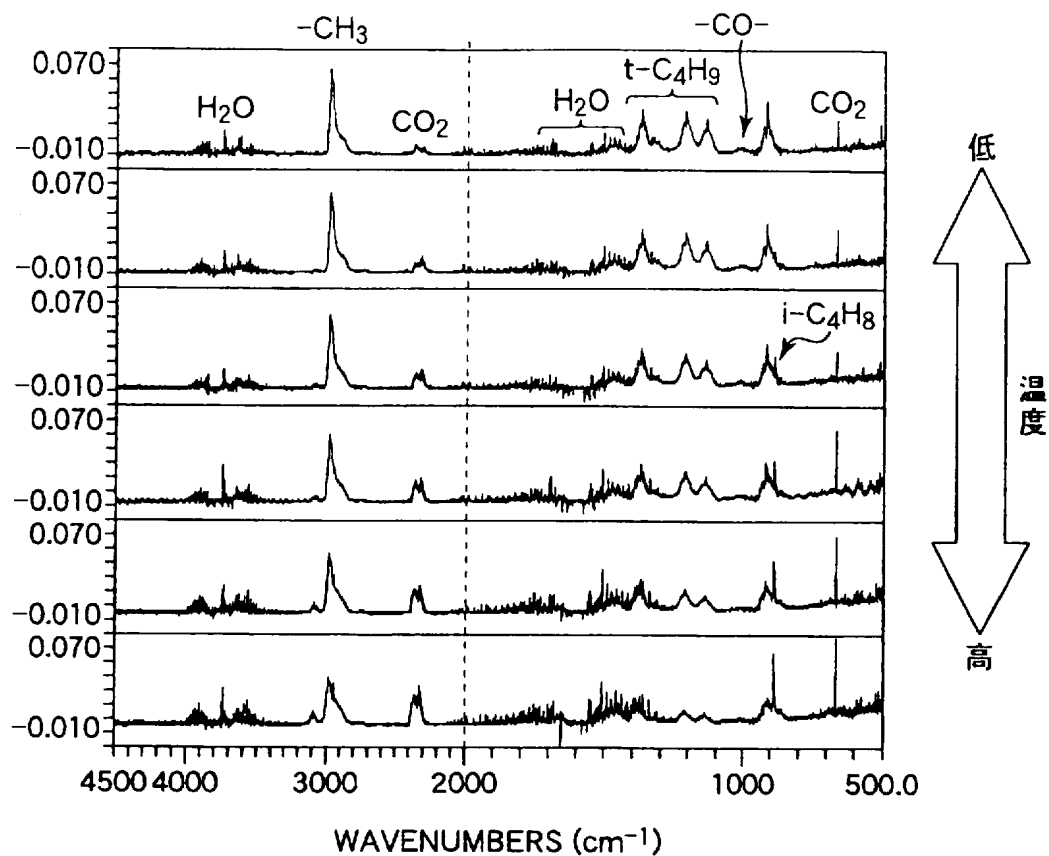
[20] 前記シリコン酸化膜を形成する工程は、紫外線で励起された酸素ラジカルによってシリコン基板の表面を酸化させることにより行われる、ことを特徴とする請求項19に記載の製造方法。



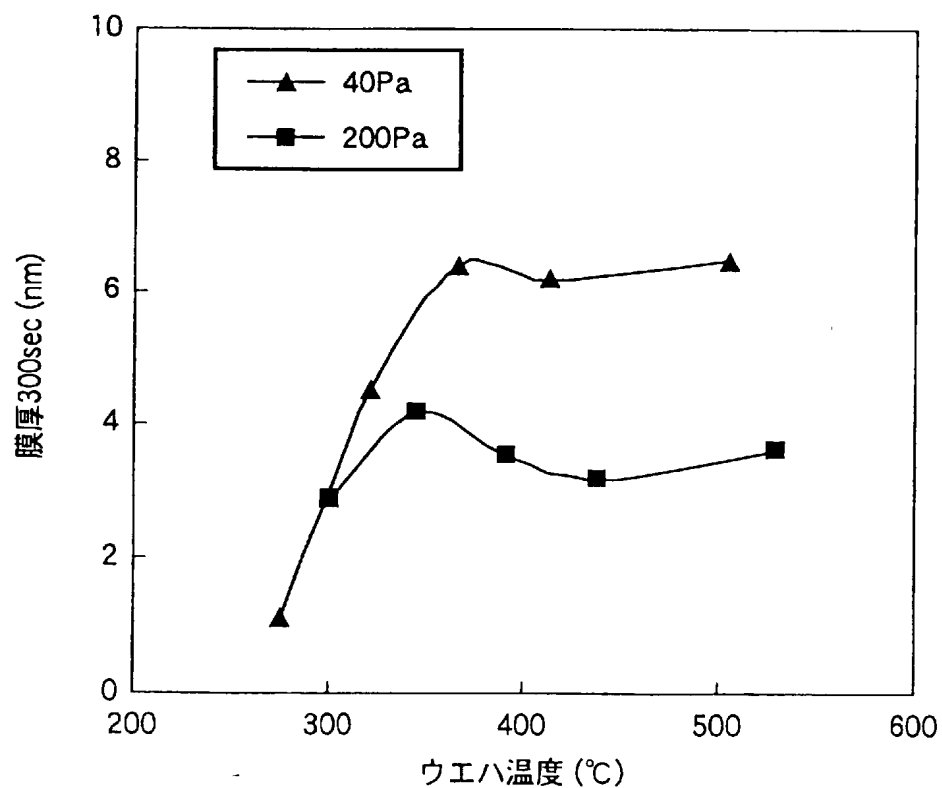
[図1]



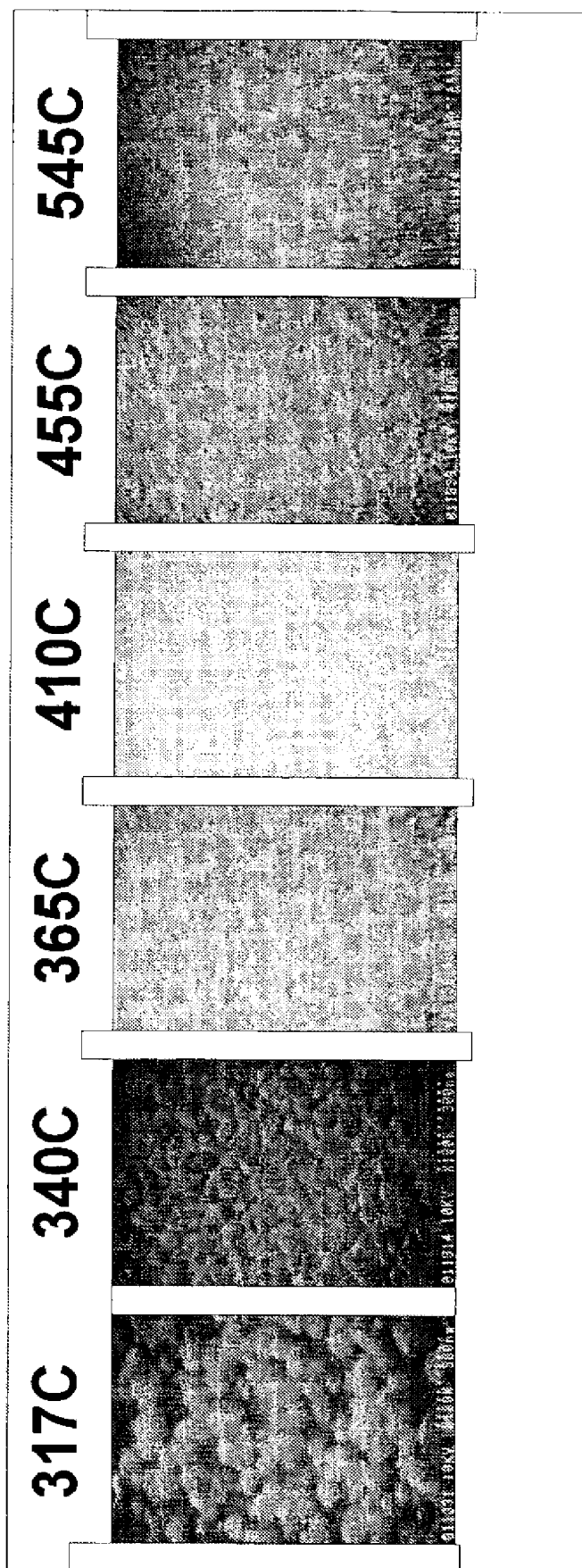
[図2]



[図3]



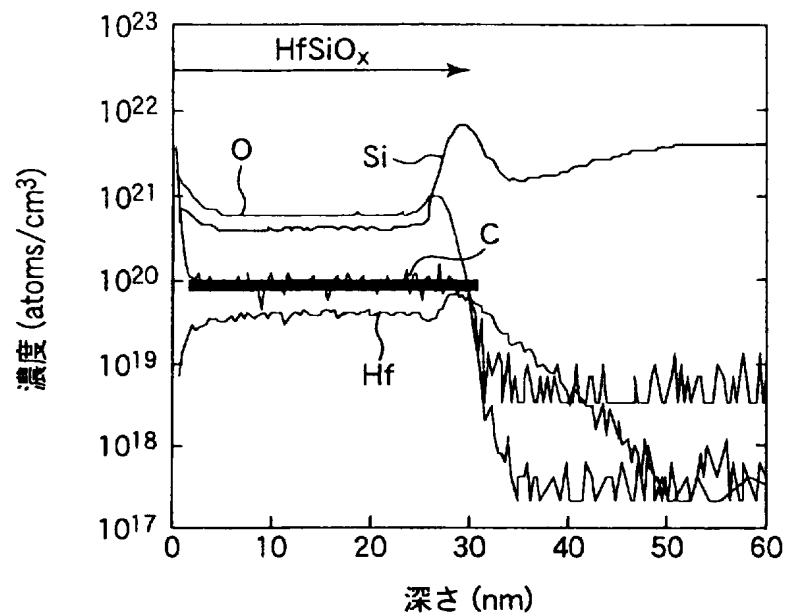
[図4]



[図5]

## 枚葉式成膜装置

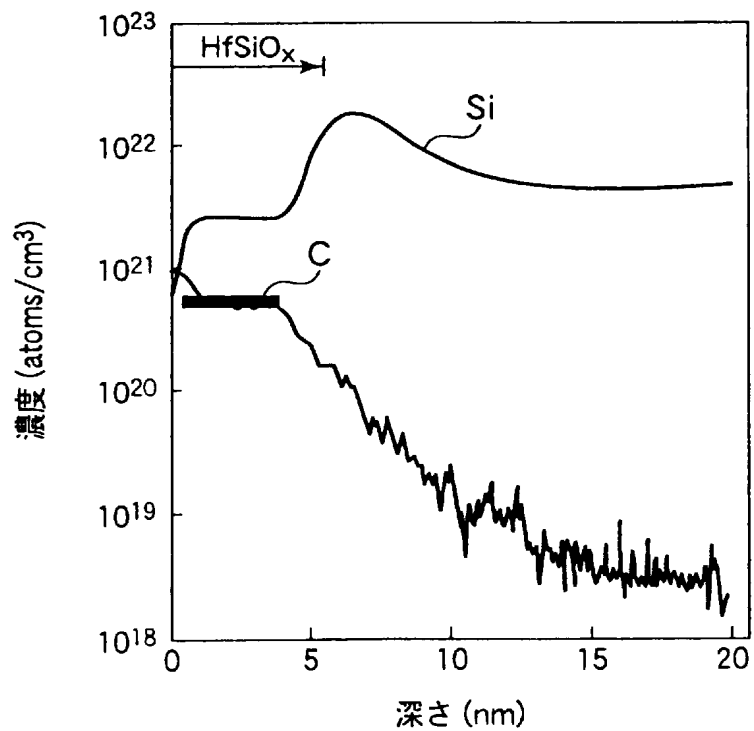
360°C



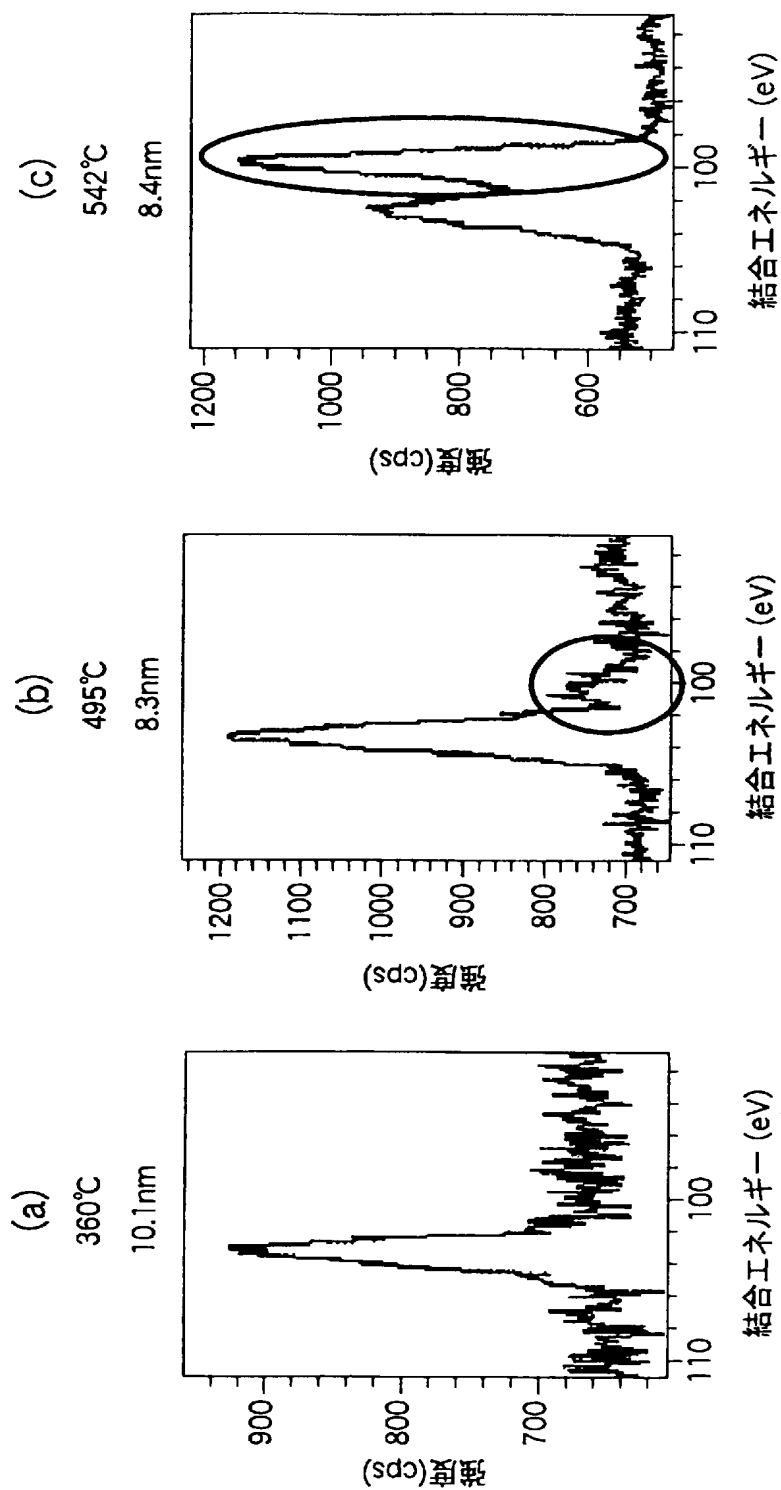
[図6]

## バッチ式縦型炉

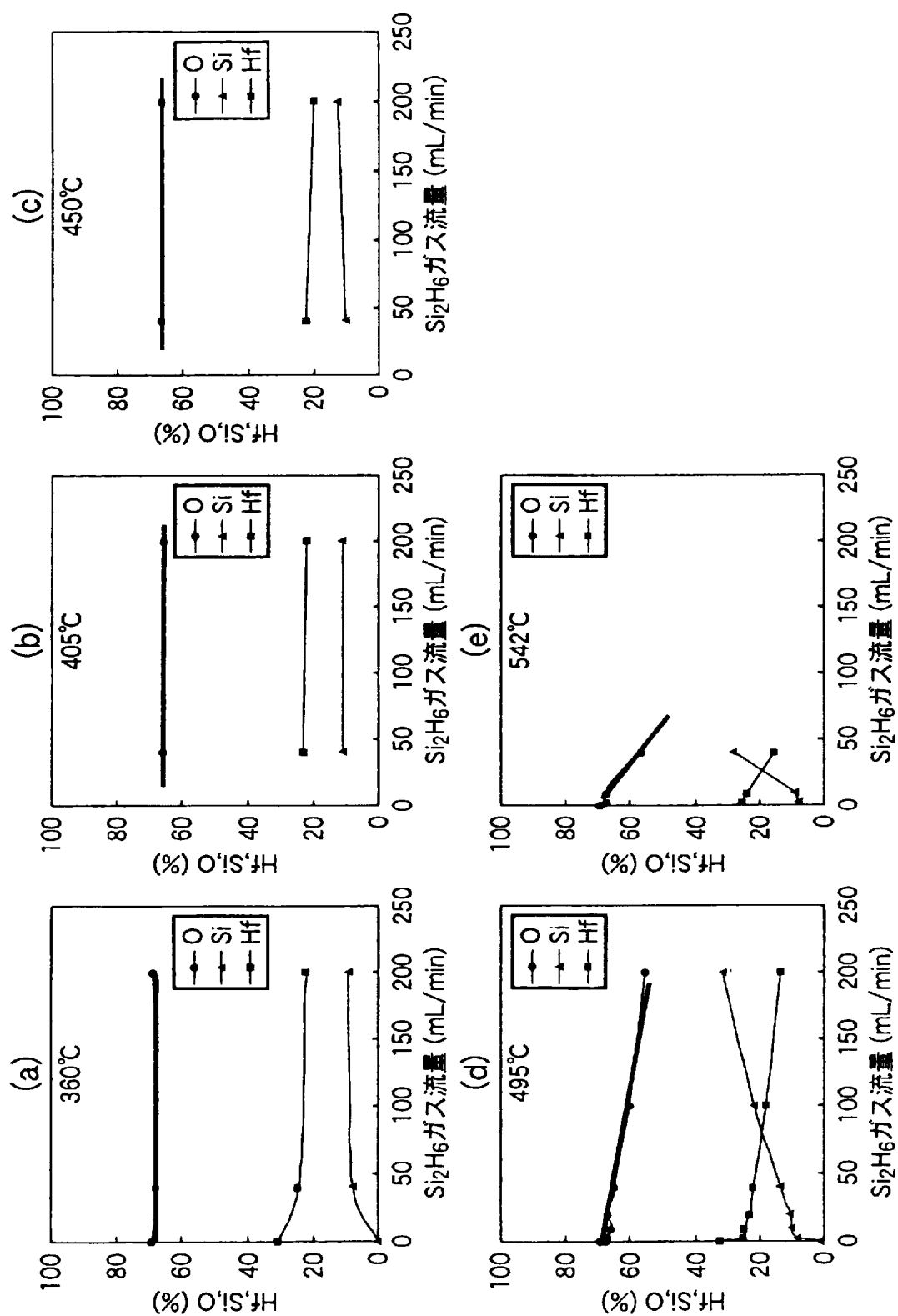
280°C



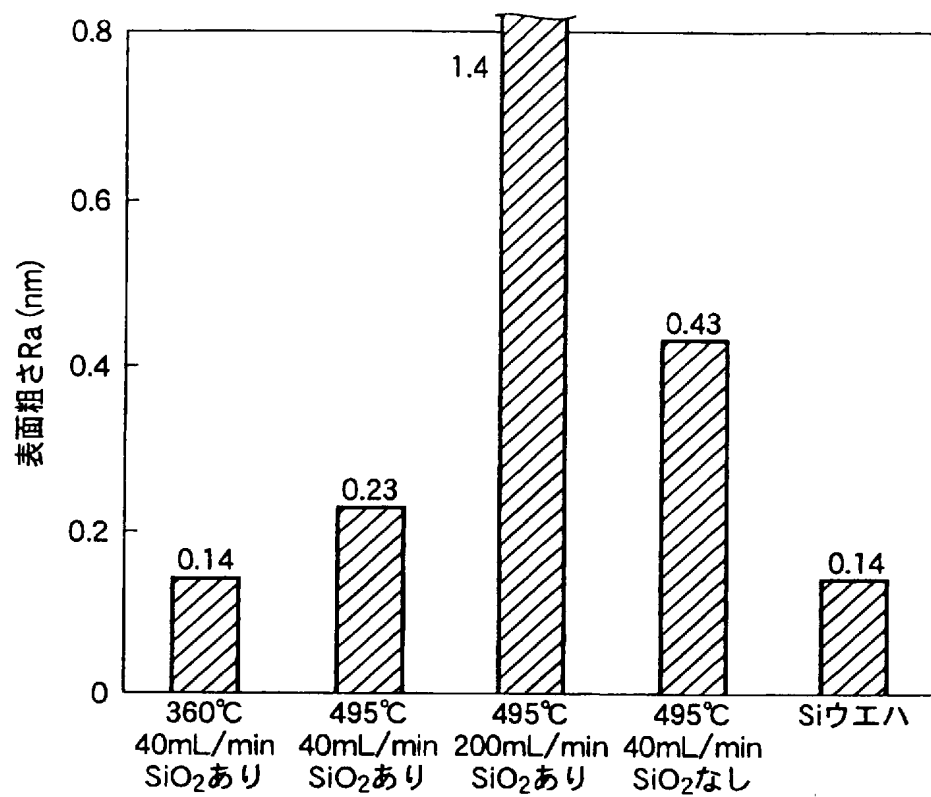
[図7]



[図8]



[図9]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006158

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> H01L21/316, 21/31, 29/78

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> H01L21/316, 21/31, 29/78

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2005 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2005 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2005 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No.                    |
|-----------|--|--|
| X         | VISHWANATHAN Rangarajan et al., Comparison of hafnium silicate thin films on silicon (100) deposited using thermal and plasma enhanced metal organic chemical vapor deposition., Thin Solid Films, Vol.419, 2002, pages 1 to 4 | 1-5, 9-13, 16                            |
| X         | JP 2003-297822 A (Tokyo Electron Ltd.), 17 October, 2003 (17.10.03),<br>Par. Nos. [0147] to [0168]<br>& WO 2003/083925 A1  | 1-5, 9-13, 16,<br>19                     |
| <u>Y</u>  |  | <u>6-8, 14, 15,</u><br><u>17, 18, 20</u> |
| Y         | JP 2004-79687 A (Tokyo Electron Ltd.), 11 March, 2004 (11.03.04),<br>Par. Nos. [0023] to [0025], [0032]<br>& US 2004/0195653 A1  | 6-8, 14, 15,<br>17, 18                   |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 June, 2005 (21.06.05)

Date of mailing of the international search report

05 July, 2005 (05.07.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006158

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y         | JP 2002-100627 A (Tokyo Electron Ltd.),<br>05 April, 2002 (05.04.02),<br>Claims 1 to 6; Par. Nos. [0006] to [0011],<br>[0055] to [0058]<br>& US 2004/0023513 A1 & EP 1333475 A1<br>& WO 2002/009166 A1 & TW 520538 B | 20                    |
| P,A       | JP 2004-311782 A (Tokyo Electron Ltd.),<br>04 November, 2004 (04.11.04),<br>Par. Nos. [0021] to [0030]<br>& WO 2004/090966 A1  | 1-20                  |

|  |   |   |  |
|--|---|---|--|
| <b>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</b><br>Int.Cl. <sup>7</sup> H01L21/316, 21/31, 29/78  |   |   |  |
| <b>B. 調査を行った分野</b><br>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））<br>Int.Cl. <sup>7</sup> H01L21/316, 21/31, 29/78  |   |   |  |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの<br><div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div>           日本国実用新案公報<br/>           日本国公開実用新案公報<br/>           日本国実用新案登録公報<br/>           日本国登録実用新案公報         </div> <div>           1922-1996年<br/>           1971-2005年<br/>           1996-2005年<br/>           1994-2005年         </div> </div>  |   |   |  |
| 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）   |   |   |  |
| <b>C. 関連すると認められる文献</b>   |   |   |  |
| 引用文献の<br>カテゴリー*  | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号  |  |
| X  | VISHWANATHAN Rangarajan et. al., Comparison of hafnium silicate thin films on silicon (100) deposited using thermal and plasma enhanced metal organic chemical vapor deposition, Thin Solid Films, Vol.419, 2002, p.1-4 | 1-5, 9-13, 16   |  |
| X  | JP 2003-297822 A（東京エレクトロン株式会社）2003.10.17,<br>【0147】 - 【0168】  | 1-5, 9-13, 16,<br>19  |  |
| <u>Y</u>   | & WO 2003/083925 A1   | <u>6-8, 14, 15,</u><br><u>17, 18, 20</u>  |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <span style="float: right;"><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</span>   |   |   |  |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>の日の後に公表された文献</p> <p>「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&amp;」同一パテントファミリー文献</p> </div> </div> |   |   |  |
| 国際調査を完了した日<br><div style="text-align: center;">21.06.2005</div>  |   | 国際調査報告の発送日 <b>05.7.2005</b>   |  |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁（ISA/J P）<br>郵便番号100-8915<br>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号   |   | 特許庁審査官（権限のある職員）<br><div style="text-align: center;">今井 拓也</div> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div>電話番号 03-3581-1101</div> <div>内線 3471</div> </div> |  |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |   |                        |
|-----------------------|---|------------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号       |
| Y                     | JP 2004-79687 A (東京エレクトロン株式会社) 2004. 03. 11,<br>【0023】 - 【0025】 【0032】<br>& US 2004/0195653 A1  | 6-8, 14, 15,<br>17, 18 |
| Y                     | JP 2002-100627 A (東京エレクトロン株式会社) 2002. 04. 05,<br>【請求項 1】 - 【請求項 6】 【0006】 - 【0011】 【0055】 - 【0058】<br>& US 2004/0023513 A1 & EP 1333475 A1<br>& WO 2002/009166 A1 & TW 520538 B | 20                     |
| P, A                  | JP 2004-311782 A (東京エレクトロン株式会社) 2004. 11. 04,<br>【0021】 - 【0030】<br>& WO 2004/090966 A1   | 1-20                   |